

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-250810

(43)Date of publication of application : 08.10.1990

---

(51)Int.Cl. A61K 6/06

---

(21)Application number : 01-073352 (71)Applicant : SHOWA:KK  
SUGAWARA  
AKIYOSHI

(22)Date of filing : 24.03.1989 (72)Inventor : SUGAWARA  
AKIYOSHI

---

## (54) DENTAL CEMENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a dental cement composition having mechanical properties similar to those of natural tooth and excellent bio-compatibility and composed of a powdery component consisting of a specific calcium phosphate powder and a polyacid powder and a specific kneading liquid consisting of water or an aqueous solution of phosphoric acid.

CONSTITUTION: The objective dental cement paste is composed of (A) a powder component containing (a) tetracalcium phosphate powder, (b) a calcium phosphate mixture consisting of dibasic calcium phosphate dihydrate powder and/or dibasic calcium phosphate powder and (c) a polyacid powder (preferably powder of a copolymer of acrylic acid and itaconic acid) at a molar ratio (a/b) of (1-1.3)/1 and a weight ratio [c/(a+b)] of (0.2-0.4)/1 and (B) a kneading liquid consisting of water or an aqueous solution of phosphoric acid. The cement paste composition completely satisfies the characteristics required as a restorative dental material (heat-conduction resistance, mechanical strength, physical properties, aesthetic nature and bio-compatibility) and is applicable without damaging the dental pulp or terminal of nerve caused by the separation of a low-molecular compound.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-250810

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 61 K 6/06

識別記号 庁内整理番号  
A 6742-4C

⑬ 公開 平成2年(1990)10月8日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全4頁)

⑭ 発明の名称 歯科用セメント組成物

⑯ 特 願 平1-73352

⑰ 出 願 平1(1989)3月24日

⑱ 発 明 者 菅 原 明 喜 東京都杉並区今川4-16-2  
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 正 和 東京都新宿区新宿1丁目10番3号  
⑲ 出 願 人 菅 原 明 喜 東京都杉並区今川4-16-2  
⑳ 代 理 人 弁 理 士 川 口 義 雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

歯科用セメント組成物

2. 特許請求の範囲

(1) リン酸四カルシウム粉末及び第二リン酸カルシウム・2水塩粉末及び／又は第二リン酸カルシウム粉末から成るリン酸カルシウム混合物(a)とポリ酸粉末(b)とから成る粉末成分(A)と

水又はリン酸水溶液から成る練和液(B)とから成る歯科用セメント組成物。

(2) ポリ酸粉末がアクリル酸とイタコン酸との共重合体粉末である請求項1記載の歯科用セメント組成物。

(3) 粉末成分(A)中のポリ酸粉末(b)のリン酸カルシウム混合物(a)に対する混合割合(重量比)が $b/a = 0.2-0.4/1$ である請求項1記載の歯科用セメント組成物。

(4) リン酸カルシウム混合物(a)中のリン酸四カルシウム粉末( $a_1$ )の第二リン酸カルシウム・

2水塩粉末及び／又は第二リン酸カルシウム粉末( $a_2$ )に対する混合割合(モル比)が $a_1/a_2 = 1-1.3/1$ である請求項1記載の歯科用

セメント組成物。

(5) リン酸カルシウム混合物(a)に5重量%以下のヒドロキシアパタイト粉末及び／又は1重量%以下のフッ化ナトリウム粉末を添加してなる請求項1記載の歯科用セメント組成物。

(6) リン酸カルシウム混合物(a)に5重量%以下のフッ化カルシウム粉末を添加してなる請求項1記載の歯科用セメント組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は歯科治療で使用するセメント組成物に関する。

## 特開平2-250810 (2)

## 〔従来の技術〕

健康な歯はその内部に歯髄を有する。歯髄は神経終末と接しているため、歯髄が熱及び圧力に敏感であることはよく知られている。従って、歯科用修復材料としては、歯髄に熱及び圧力を伝達しにくい、即ち耐熱伝導及び機械的強度に優れるとともに、耐摩耗性、耐水性、歯との親和性すなわち接着性等の物理的性質に優れ、更により天然歯に近づく為に透明性、耐摩耗性等の審美的性質及び生体に対して有害作用がない等の生体適合性を兼ね備えることが重要である。

従来、かかる硬化性材料として、硬化後に骨や歯の主成分であるヒドロキシアパタイトを生成する組成物が提案されている。例えば、リン酸四カルシウム及び／又はα-リン酸三カルシウムと水又は有機酸水溶液の練和液とよりなる組成物が知られている。

本発明者は、天然歯と同じような機械的特性を有し、生体適合性に優れた硬化性材料を得るべく鋭意研究の結果、リン酸四カルシウム粉末及び第二リン酸カルシウム・2水塩粉末及び／又は第二リン酸カルシウム粉末から成るリン酸カルシウム混合物(a)とポリ酸粉末(b)とから成る粉末成分(A)と

水又はリン酸水溶液から成る練和液(B)とから成る歯科用セメント組成物を根管充填材、覆層材、覆障材等の歯科用修復材として用いた場合、前述の歯科用修復材料として要求されている特性をすべて満足し且つ、低分子化合物の遊離による歯髄又は神経終末へのダメージがないことを見出し、この知見に基づいて本発明を成すに至った。

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明の粉末成分(A)はリン酸四カルシウム粉末及び第二リン酸カルシウム・2水塩粉末及び／

更に、歯科用セメント組成物として多くの提案がなされている。例えば特開昭63-201038は、歯科用ガラスアイオノマーセメント用に提供されるフルオロアルミノシリケートガラス粉末を；

特開昭63-243009は、アクリレート誘導体またはメタクリレート誘導体からなる重合性単量体、380~500nmの波長において明らかな吸収を示すα-ジケトンまたはキノン誘導体からなる光増感剤及びアミン化合物の重合促進剤から成る歯科用光硬化性組成物を；

特開昭63-253011は、光重合可能な水酸化カルシウムセメントから成る歯科用セメント組成物を；及び

特開昭63-316709は、可視光の照射により簡単に重合硬化して、高い機械的性質と優れた耐水性を有する光重合性歯科用補綴組成物を提案している。

又は第二リン酸カルシウム粉末から成るリン酸カルシウム混合物(a)とポリ酸粉末(b)とから成る。

ポリ酸粉末(b)の使用量はリン酸カルシウム混合物(a)に対して $b/a = 0.2 - 0.4 / 1$  (重量比)の割合である。

リン酸カルシウム混合物(a)に対するポリ酸粉末の割合(重量比)が0.2未満であると硬化時間が長くなり且つ硬化物の機械的特性が低下することがある。当該重量比が0.4を超えると硬化時間が短くなり実用的でなく、更に、ペースト又は硬化物のpHが低くなるので、治療部分に疼痛を生ずることがある。

リン酸四カルシウム粉末の使用量( $a_1$ )は第二リン酸カルシウム・2水塩粉末及び／又は第二リン酸カルシウム粉末の量( $a_2$ )に対して、 $a_1/a_2 = 1.0 - 1.3 / 1$  (モル比)の割合である。

## 特開平2-250810 (3)

リン酸四カルシウム粉末の使用量が第二リン酸カルシウム・2水塩粉末及び／又は第二リン酸カルシウム粉末の量に対して1.0モル未満であると、所望の機械的強度を有さない硬化物が產生することがある。リン酸四カルシウム粉末の使用量が1.3モル以上であると、硬化物の機械的強度が低下する傾向にある。

本発明で使用するリン酸四カルシウム粉末の粒径は $1-20\mu\text{m}$ で、その平均粒径は $5-10\mu\text{m}$ であることが好ましい。

粒径 $1\mu\text{m}$ 未満のリン酸四カルシウム粉末が多いと初期硬化反応が急激に起り、機械的強度の低下した硬化物が產生することがある。粒径 $20\mu\text{m}$ を超えるリン酸四カルシウム粉末が多く存在すると、硬化物の中に空隙が存在するので、硬化物の機械的特性が低下する。

本発明で使用する第二リン酸カルシウム・2水ナトリウムもまた上記反応の促進剤として作用する。

歯の主要構成成分であるヒドロキシアパタイト粉末をリン酸カルシウム混合物中に混在させることにより、ヒドロキシアパタイト化反応が促進されるとともに、望ましい形状のヒドロキシアパタイトを生成することが出来且つ生成した硬化物の機械的特性が歯に一層近づき、充填物の脱離、脱落及び変色がなく、生体適合性もより一層優れたものとなるので、ヒドロキシアパタイト粉末を混合することが好ましい。

本発明のリン酸カルシウム混合物にフッ化カルシウムを5重量%以下の割合で混合することも出来る。フッ化カルシウムは、生成したヒドロキシアパタイトをフルオロアパタイトに変換するので、虫歯予防の上からも好ましい。

本発明で使用するポリ酸はアクリル酸とイタコ

ン酸粉末及び第二リン酸カルシウム粉末の粒径は $0.2-2\mu\text{m}$ であることが好ましい。粒径 $2\mu\text{m}$ を超える第二リン酸カルシウム・2水塩粉末及び第二リン酸カルシウム粉末が多いと硬化時間が長くなるので、実用的でない。

本発明のリン酸カルシウム混合物に5重量%以下の割合でヒドロキシアパタイト粉末を、及び／又は1重量%以下の割合でフッ化ナトリウムを添加することも出来る。

本発明で使用するヒドロキシアパタイト粉末は粒径 $0.05-5\mu\text{m}$ のものが好ましい。

混合するヒドロキシアパタイト粉末はリン酸四カルシウムと第二リン酸カルシウム・2水塩及び／又は第二リン酸カルシウムのヒドロキシアパタイト化反応の促進剤として作用するとともに、シードとして作用して反応により生成したヒドロキシアパタイトの結晶の生成が促進される。フッ化

ン酸との共重合体であって、分子量が $5,000-30,000$ 、好ましくは $10,000-17,000$ のものが用いられる。本発明で使用するポリ酸粉末であるアクリル酸とイタコン酸との共重合体は、上述のような分子量を有する共重合体を凍結乾燥法によりその水溶液から固体として分離し、粉砕して微粉としたものである。

本発明で使用する緩和液は水又はリン酸水溶液である。リン酸水溶液中のリン酸の濃度は $40\text{gH}$ 以下であることが好ましい。

本発明の粉末成分(A)と緩和液(B)は使用直前にトレー上で練和して用いる。その混合割合は特に限定されるものではない。根管充填材、裏層材、覆層材、歯周ポケット充填材、抜歯下充填材等の修復材の用途に従って、任意に混合する。一般には、得られるペーストの粘度が $1-1000$ ポイズとなるように粉液比を調整すればよく、例えば粉末成分

## 特開平2-250810 (4)

(A) の練和液(B) に対する混合割合は1-5/1 (重量比) が例示し得る。

本発明のリン酸カルシウム混合物は必要に応じて、硬化性に著しい悪影響を与えない範囲で他の成分を添加することができる。例えばX線造影性を持たせるために、硫酸バリウム、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ジルコニア、ヨードホルム等をリン酸カルシウム混合物100重量部に対して5-50重量部添加することが出来る。

## [効果]

本発明の粉末成分(A) と練和液(B) とから成る硬化物は、歯とほぼ同一の機械的特性を有し、即ち、機械的強度、耐熱伝導性、耐摩耗性、耐水性及び歯との親和性すなわち接着性に優れ、特にエッチング処理又はボンディング処理することなく歯質に対する優れた接着性を有し、且つ生体に対して有害作用がない等の生体適合性を兼ね備えた

## 実施例1

21.96gの細かくすり砕いた(粒径: 1-20 $\mu$ m、平均粒径: 7 $\mu$ m) のリン酸四カルシウム(徳山ソーダ社製、S-C4P)、8.16gの細かくすり砕いた(粒径: 0.2-2 $\mu$ m) の第二リン酸カルシウム(徳山ソーダ社製、DOPA)、0.87gの(粒径: 0.05-2 $\mu$ m) のヒドロキシアパタイト(セントラル硝子社製)、及び0.06gのフッ化ナトリウムを混合してリン酸カルシウム混合物とした。

このリン酸カルシウム混合物10重量部に対し、アクリル酸とイタコン酸との共重合体(分子量: 約15,000)を凍結乾燥して得た粉末を2.5重量部迄の割合で加えて粉末成分(A)を調整した。

練和液としては水を用いた。

得られた粉末成分(A) と練和液(B) をトレー上で混練し、ステンレススチールの鑄型(6mm D $\times$  3mm H)に充填した。37 $^{\circ}$ C $\pm$ 1 $^{\circ}$ Cで1日貯蔵した

ものである。

更に、粉末成分(A) と練和液(B) とから成る硬化物の硬化時間[ギルモアニードルテスト(ANSI/ADA Spec.No.8)、37 $^{\circ}$ C $\pm$ 1 $^{\circ}$ C、RH 100%で測定]は3-15分であり、1日経過後の硬化物の直径方向引張強度(37 $^{\circ}$ C $\pm$ 1 $^{\circ}$ C)は10MPa以上であって、実用に充分供し得るものである。

本発明のペースタイプ修復材は、歯の根管充填材、齲蝕材、覆罩材、歯周ポケット充填材、抜歯下充填材等の歯科用修復材としてのみでなく、骨セメント、骨充填材などの整形外科用修復材等の用途にも広く使用することができる。

## [実施例]

以下、本発明を更に具体的に説明するため、実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

後、万能試験機(ミネベア社製)を用いて10mm/分のクロスハット速度で圧縮荷重をかけて直径方向引張強度(DTS)を測定した結果、12.37MPaであった。

硬化時間をギルモアニードルテスト(ANSI/ADA Spec.No.8)により37 $^{\circ}$ C $\pm$ 1 $^{\circ}$ C、RH 100%で測定した結果、7分であった。

代理人 株式会社 正和  
代理人 菅原 明彦  
代理人 佐理士 川口 義雄  
代理人 佐理士 中村 崇  
代理人 佐理士 船山 武